



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 4/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/42630 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00982		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 1999 (15.02.99)		
(30) Prioritätsdaten: 198 07 163.9 20. Februar 1998 (20.02.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71)(72) Anmelder und Erfinder: GADOW, Rainer [DE/DE]; Lärchenstrasse 5a, D-84544 Aschau am Inn (DE). SCHÄFER, Günter, Wilhelm [DE/DE]; Nibelungenstrasse 12, D-67593 Westhofen (DE).		
(74) Anwälte: WITTE, Alexander usw.; Rotebühlstrasse 121, D-70178 Stuttgart (DE).		

(54) Title: THERMAL INSULATING MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

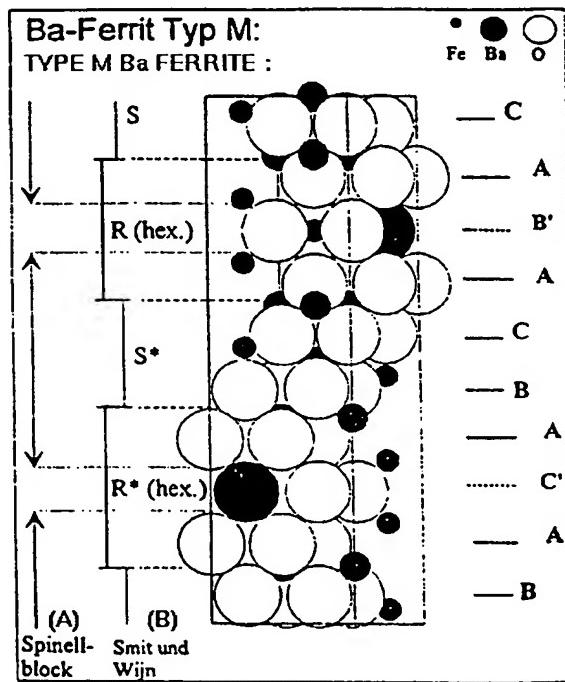
(54) Bezeichnung: WÄRMEDÄMMMATERIAL UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES SOLCHEN

(57) Abstract

The invention relates to a thermochemically stable oxidic thermal insulating material presenting phase stability, which can be used advantageously as a thermal insulating layer on parts subjected to high thermal stress, such as turbine blades or such like. The thermal insulating material can be processed by plasma spraying and consists preferably of a magnetoplumbite phase whose preferred composition is $MMeAl_{11}O_{19}$, where M is La or Nd and where Me is chosen from among the alkaline earth metals, transitional metals and rare earths, preferably from magnesium, zinc, cobalt, manganese, iron, nickel and chromium.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein thermochemisch stabiles und phasenstables oxidisches Wärmédämmmaterial angegeben, das vorteilhaft als Wärmédämmsschicht auf thermisch hochbelasteten Teilen, wie etwa Turbinenschaufeln oder dergleichen, angewendet werden kann. Das Wärmédämmmaterial kann durch Plasmabrennen verarbeitet werden und besteht bevorzugt aus einer Magnetoplumbit-Phase im bevorzugten Zusammensetzungsbereich von $MMeAl_{11}O_{19}$, wobei M La oder Nd bedeutet und wobei Me aus den Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und den seltenen Erden, vorzugsweise aus Magnesium, Zink, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel, Chrom, ausgewählt ist.



(A)...SPINEL BLOCK
(B)...SMIT AND WIJN

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Dic ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasiliens	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Wärmedämmmaterial und Verfahren zum
Herstellen eines solchen

Die Erfindung betrifft ein Wärmedämmmaterial, das insbesondere für Hochtemperaturanwendungen weit oberhalb von 1000°C geeignet ist und etwa in Gasturbinen, bei Flugzeugtriebwerken, Kraftwerks-Turbinen und anderen thermisch hoch belasteten Teilen, z.B. im Fahrzeugbau und in der Energietechnik, eingesetzt werden kann.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung und zur Verarbeitung eines solchen Wärmedämmmaterials.

Bei bekannten Wärmedämmmaterialien, die gezielt für Hochtemperaturanwendungen in Wärmekraftmaschinen und in der Industrieanlagentechnik einsetzbar sind, handelt es sich um oxidische Deckschichten, die auf ein metallisches Trägerteil, etwa auf einen hochlegierten Nickel-Basis-Werkstoff einer Turbinenschaufel, aufgetragen werden. Die klassische Wärmedämmsschicht besteht aus tetragonalem oder stabilisiertem ZrO_2 als Deckschicht, die in der Regel auf eine zusätzliche Zwischenschicht in Form einer niedrigerschmelzenden bzw. erweichenden Haftvermittlerschicht (HVS) aufgetragen wird, die neben weiteren Bestandteilen (Nickel, Chrom, Kobalt), um sie oxidationsbeständiger zu machen, zu einem wesentlichen Teil aus Aluminium und Yttrium, häufig noch mit Anteilen von Platin oder Palladium (bis zu 10 Gew.-%) besteht. Die keramische Deckschicht wird meist durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) aufgetragen. Neuere Entwicklungen beschäftigen sich mit mittels Elektronenstrahlen aufgedampften ZrO_2 -Schichten (electron beam - physical vapor deposition, EB-PVD- ZrO_2 - Schichten). In den letzten Jahren sind die Anforderungen an die keramische ZrO_2 -Deckschicht und die Haftvermittlerschicht ständig gestiegen. Ihre thermische Wechselbeständigkeit, ihre Schutzwirkung gegen Oxidation, sowie die Langzeitstabilität und Haftung bei steigenden Temperaturen der Verbrennungsgase zur Wirkungsgraderhöhung bei Turbinen wurden optimiert.

Als nachteilig bei den bekannten Wärmedämmsschichten auf Basis von ZrO_2 hat sich erwiesen, daß durch Plasmaspritzen aufgetragene Schichten, CDV- und EB-PVD-Schichten aus stabilisiertem ZrO_2 oberhalb von 1100°C nicht ausreichend beständig sind. Bei Temperaturen oberhalb 1100°C altern die ZrO_2 -Schichten schnell.

Dieser Alterungsprozeß führt zu einer partiellen Verdichtung der Schicht, parallel dazu steigt der Elastizitätsmodul der Schicht an. Durch die Verdichtung nimmt die ursprünglich gleichmäßig feine Porosität der Schicht ab und die Wärmeleitfähigkeit zu. Die Zunahme des Elastizitätsmoduls der Keramikschicht bedeutet, daß auch die Thermoschockbeständigkeit abnimmt und die "Toleranz" bzw. Wärmedehnungskompensationsfähigkeit bei den stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Keramikschicht und dem metallischen Substrat abnimmt. Beide Vorgänge, die Verdichtung und der Anstieg des Elastizitätsmoduls führen während der Temperaturzyklen in einer Turbine zum Abplatzen der ZrO_2 -Deckschicht.

Zusätzlich zu der Verschlechterung der rein mechanischen Eigenschaften der Deckschicht führt das dreidimensionale Sintern der ZrO_2 -Schicht zur Ausbildung einer dichten Keramik mit anderen Eigenschaften als die der porösen Schicht. Da ZrO_2 ein sehr guter Ionenleiter ist, wird durch die Verdichtung der Keramik der immer vorhandene oxidative Degradationsprozeß im gesamten Keramik-Metall-Verbund nicht geändert. Die Haftvermittlerschicht oxidiert bei diesem Prozeß, und zwischen der ursprünglichen Haftvermittlerschicht und der keramischen Deckschicht bildet sich eine Oxidationsproduktschicht mit anderen Eigenschaften aus. Die ursprüngliche Keramikschicht platzt somit schließlich aufgrund der veränderten mechanischen Eigenschaften des Schichtsystems ab. Dabei setzt sich die Korrosion der Haftvermittlerschicht trotz zum Teil hoch verdichteter Keramikoberflächen fort.

Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Wärmedämmmaterial anzugeben, das für Hochtemperaturanwendungen besser geeignet ist und das insbesondere zur Beschichtung von Turbinenschaufeln und thermisch ähnlich hoch belasteten Bauteilen geeignet ist.

Ferner soll ein geeignetes Verfahren zur Herstellung und zur Verarbeitung eines derartigen Wärmedämmmaterials angegeben werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Wärmedämmmaterial gelöst, das aus mindestens einer ersten Komponente mit mindestens einer ersten Phase, die stöchiometrisch 1 bis 80 Mol-% an M_2O_3 , 0 bis 80 Mol-% MeO und als Rest Al_2O_3 , mit zufälligen Verunreinigungen enthält, wobei M aus den Elementen Lanthan und Neodym oder Mischungen hiervon ausgewählt ist und wobei Me aus den Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und den seltenen Erden oder Mischungen hiervon, vorzugsweise aus Magnesium, Zink, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel, Chrom, Europium, Samarium oder Mischungen hiervon, ausgewählt ist.

Durch das erfindungsgemäße Wärmedämmmaterial ist eine wirkungsvolle Wärmedämmung auch bei Temperaturen oberhalb von 1300°C bis über 1500°C ermöglicht, wobei gleichzeitig Sintervorgänge und damit einhergehende Alterung und Kornvergrößerung im Vergleich zum ZrO_2 stark verlangsamt werden.

In bevorzugter Weiterbildung der Erfindung enthält die erste Komponente 1 bis 80 Mol-% M_2O_3 und 0,5 bis 80 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 .

Als weiter vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn die erste Komponente 1 bis 50 Mol-% M_2O_3 , und 1 bis 50 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 enthält.

Hierbei ist es ferner bevorzugt, wenn die erste Komponente 1 bis 20 Mol-% M_2O_3 , und 2 bis 30 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 enthält.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erste Komponente 2 bis 20 Mol-% M_2O_3 , und 5 bis 25 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 enthält.

Hierbei ist es insbesondere bevorzugt, daß die erste Komponente 5 bis 10 Mol-% M_2O_3 , etwa 10 bis 20 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 enthält.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften ergeben sich, wenn die erste Komponente etwa 5 bis 9 Mol-% M_2O_3 , 12 bis 17 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 enthält, wobei eine Zusammensetzung von etwa 7,1 Mol-% M_2O_3 , etwa 14,3 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 , die Optimalzusammensetzung darstellt.

Hierbei bildet sich als erste Phase vorzugsweise eine Hexaaluminatphase der Magnetoplumbit-Struktur der Zusammensetzung $MMeAl_{11}O_{19}$, was bei Verwendung von Lanthan als M und Magnesium als Me als Magnesiumaluminiumlanthanoxid mit der Summenformel $MgAl_{11}LaO_{19}$ bekannt ist.

Dieses Material besteht hauptsächlich aus Aluminiumoxid, in das in regelmäßigen Abständen Monolagen aus Lanthanoxid und Aluminiumoxid eingebaut sind. Dieser Einbau von La_2O_3 führt zur Ausbildung einer Schichtstruktur mit einer charakteristischen plättchenförmigen Struktur der Kristalle. Diese Magnetoplumbit-Phase bildet sich nur in einem eng begrenzten Zusammensetzungsbereich. Die typische Zusammensetzung $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ besitzt, strukturell bedingt, sehr viele kationische (ca. 8 % Al) und anionische (ca. 5 % O) Leerstellen im Gitter, die eine Diffusion von Atomen durch die Struktur erlauben. Durch Zudotierung von zweiwertigen Kationen mit kleinem Ionenradius (typischerweise Mg^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Zn^{++} etc.) erweitert sich der Homogenitätsbereich der Phase bis zu $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. In dieser idealen Zusammensetzung $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ besitzt die Verbindung nahezu keine Schwankungsbreite in ihrer Zusammensetzung mehr.

Bei einer weiteren Erhöhung der Dotierung mit MgO und La_2O_3 (bzw. MeO und M_2O_3) bilden sich wieder Defekte in der Struktur aus, und es bildet sich ein Mehrphasengebiet aus $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, MgAl_2O_4 , LaAlO_3 und MgO .

Bei der erfindungsgemäßen Optimalzusammensetzung führt die Zusage von MeO zu einem Abbau von Leerstellen im Gitter. Dies bedeutet, daß das Material bei der Zusammensetzung $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\text{MMeAl}_{11}\text{O}_{19}$) keinerlei kristallographische Defekte in der Struktur mehr besitzt, oder anders formuliert, alle Leerstellen in der Struktur sind durch Me (Mg) und ein zusätzliches O-Atom besetzt. Diese vollständige Besetzung aller vorhandenen Gitterplätze in der Struktur führt zu der erwünschten hohen

thermochemischen und Phasenstabilität im Temperaturbereich oberhalb von 1100°C.

Ein weiterer wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Wärmedämmmaterials besteht darin, dass das Material weitgehend inert gegen Alkaligehalte (Na_2O , NaCl , K_2O , KCl) des Brennergases bzw. der umgebenden Atmosphäre ist.

Während bisherige, auf ZrO_2 basierende Wärmedämmmaterialien mit den Hydroxiden oder Carbonaten von Na_2O und K_2O , oder dem in Meeresnähe bzw. im Winter in der Atmosphäre enthaltenen NaCl niedrigschmelzende Phasen bilden, die zu einer starken Verdichtung der Spritzschicht bei Anwendungstemperaturen von 1000°C führen, führt ein solcher Angriff bei dem erfindungsgemäßen Wärmedämmmaterial eher zu einem erhöhten Plattenwachstum, was die Verdichtung, d.h. Versintern der Deckschicht anschließend wesentlich erschwert.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Wärmedämmmaterials besteht in einem günstigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der zwischen $9,5$ und $10,7 \times 10^{-6}[\text{K}^{-1}]$ im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1200°C liegt und somit in einem zur Beschichtung von hochwarmfesten Stählen günstigen Bereich, die bei Ausdehnungskoeffizienten von etwa 10 bis $12 \times 10^{-6}[\text{K}^{-1}]$ liegen.

Mit dem erfindungsgemäßen Wärmedämmmaterial wird ein Aufbringen von dünnen, sehr wirkungsvollen Wärmedämmsschichten auf Grundkörper etwa aus Chromnickelstählen ermöglicht, die eine außerordentlich hohe Temperatur- und Langzeitbeständigkeit auf-

weisen und bei denen auch nach zahlreichem thermischem Zyklieren ein Abplatzen der Wärmedämmsschicht vom Trägermaterial wirkungsvoll vermieden wird.

Das erfindungsgemäße Wärmedämmmaterial kann bevorzugt durch thermisches Spritzen, insbesondere durch Plasmaspritzen, als Wärmedämmsschicht auf den zu beschichtenden Grundkörper aufgebracht werden.

Um eine bevorzugte Kristallisation des Aluminats während des Plasmaspritzens, sowie eine erhöhte Haftung und Thermoschock-Beständigkeit zu erreichen, kann die erste Komponente zusätzlich noch durch eine zweite Komponente dotiert werden, die vorzugsweise weitgehend unlöslich in der Hexaaluminatphase ist und vorzugsweise etwa 0,001 bis 20 Gew.-%, insbesondere mit etwa 0,1 bis 10 Gew.-% zur ersten Komponente zugesetzt wird, wobei insbesondere der Bereich von 0,1 bis etwa 3 Gew.-% besonders bevorzugt ist.

Die zweite Komponente kann hierbei zumindest einen der Bestandteile ZrO_2 in monokliner, tetragonaler oder kubischer Form, $La_2Zr_2O_7$, $MgZrO_3$, Nd_2O_3 , HfO_2 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 , $La_2Hf_2O_7$, $MgHfO_3$, Oxide oder Salze der Alkalimetalle Natrium, Kalium, Lithium, oder Mischungen oder Legierungen dieser Bestandteile enthalten.

Sofern ZrO_2 in tetragonaler oder kubischer Form zugesetzt wird, so ist dieses vorzugsweise mit MgO , CaO oder Y_2O_3 dotiert.

Bei den Salzen der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Lithium, die gleichfalls als Dotierung der ersten Komponente zugesetzt

werden können, kann es sich um Karbonate, Chloride, Nitrate, Acetate, Formiate, Citrate, Sulfate, Hydrogenkarbonate oder Mischsalze dieser Metalle handeln.

Das erfindungsgemäße Wärmedämmmaterial wird vorzugsweise zunächst in Pulverform hergestellt und kann anschließend etwa durch Plasmaspritzen als Wärmedämmsschicht auf Bauteile aufgetragen werden oder aber auf pulvertechnologischem Wege zur Herstellung von Massivbauteilen verarbeitet werden oder zu einem Keramikschaum weiter verarbeitet werden.

Gemäß einer ersten Alternative wird das pulverförmige Wärmedämmmaterial hergestellt, indem in einem wässrigen oder einem alkoholischen Medium, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, nicht-lösliches Oxid, ein Hydroxid oder ein Oxidhydrat von Al_2O_3 , als Ausgangsmaterial verwendet wird, die übrigen Bestandteile der ersten Komponente als lösliche Salze, vorzugsweise als Karbonate, Hydrogenkarbonate oder Acetate, zugesetzt und in dem Medium gelöst werden, die gebildete Suspension vorzugsweise nach einem Mahl- und Dispergierschritt getrocknet, vorzugsweise sprühgetrocknet wird, und das sich ergebende Pulver anschließend einer Glühbehandlung unterzogen wird.

Bei dieser naßchemischen Prozeßführung, bei der ein nicht-lösliches Träerpulver beschichtet wird, lässt sich eine relativ gleichmäßige Verteilung und gute Vermischung der verschiedenen Zusätze erreichen, so daß bei der anschließenden Glühbehandlung vorzugsweise bei Temperaturen von 500 bis 1800°C unter Luft über eine Dauer zwischen etwa 0,5 und 20 Stunden die Pulver zu

einphasigen, oxidischen Agglomeraten mit mittleren Durchmessern zwischen etwa 1 bis 200 µm und mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 0,1 bis 40 m²/g z.B. im Drehrohrofen gebrannt werden.

Gemäß einer zweiten Alternative der Pulverherstellung werden die Bestandteile der ersten Komponente in Pulverform als Oxide oder Salze in einem Mischer, vorzugsweise einer Trommel- oder Taumelmühle gemischt, wobei bevorzugt Mahlkörper aus Al₂O₃ oder stabilisiertem ZrO₂ verwendet werden. Anschließend wird das Pulver granuliert und einer Glühbehandlung unterzogen.

Bei diesem sogenannten "mixed-oxide-Verfahren" handelt es sich um die einfachste Variante der Herstellung, jedoch ist es hierbei etwas schwieriger, eine homogene Mischung zu erreichen. Auch nach dem Mischvorgang bleibt das hergestellte Pulver zunächst mehrphasig.

Die mehrphasige Oxidmischung wird vorzugsweise mit Bindern versetzt und granuliert, bevor die Glühbehandlung durchgeführt wird, die wiederum vorzugsweise an Luft, vorzugsweise über eine Zeitdauer zwischen 0,5 und 20 Stunden in einem Temperaturbereich zwischen etwa 300°C und 1800°C erfolgen kann.

Bei der Glühbehandlung bildet sich ein homogenes oxidisches Pulver, wobei das Granulat mittlere Durchmesser zwischen etwa 1 bis 200 µm und eine spezifische Oberfläche zwischen 0,1 bis 40 m²/g aufweist.

Wird dagegen, wie zuvor erwähnt, bei der Mischung in einem flüssigen Medium bzw. mit einer hochfeststoffhaltigen Suspension gearbeitet, so erfolgt anschließend zunächst eine Trocknung, die vorzugsweise als Sprührocknung durchgeführt werden kann, bevor sich die Glühbehandlung anschließt.

Eine dritte Alternative zur Herstellung eines pulverförmigen Wärmedämmmaterials besteht darin, das Pulver über einen Sol-Gel-Prozeß mit anschließender Trocknung und Glühbehandlung herzustellen.

Durch die Verwendung eines Sol-Gel-Prozesses lässt sich eine besonders gute chemische Homogenität und eine vollständige Phasenumwandlung während der Glühbehandlung erreichen. Über den Sol-Gel-Prozeß hergestellte Pulver sind besonders feinkörnig und lassen sich anschließend gut auf pulvertechnologischem Wege oder durch Plamaspritzen weiter verarbeiten.

Bei dem Sol-Gel-Prozeß wird vorzugsweise aus den Zugabestandteilen im gewünschten Massenverhältnis Alkoholate hergestellt und gemischt, anschließend vorzugsweise durch Zugabe von Wasser oder durch pH-Wert-Verschiebung, Festbestandteile aus der Lösung ausgefällt, die anschließend von der überschüssigen Lösung getrennt und getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen etwa 500°C und 1200°C geglüht werden.

Gemäß einer Variante dieses Verfahrens werden nach der Ausfällung der Feststoffbestandteile und der anschließenden Trennung von der überschüssigen Lösung zusätzlich organische Bindemittel zugegeben, bevor die Trocknung vorzugsweise durch Sprüh-

trocknen erfolgt und schließlich eine Glühbehandlung, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen etwa 500°C und 1200°C durchgeführt wird.

Bei beiden Varianten können als Alkoholate Verbindungen der Form $(-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})$ verwendet werden, wobei $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ Methoxy-, Ethoxy-, Isopropoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-Alkoholate mit $1 \leq n \leq 5$ bedeutet.

Alternativ können wasserlösliche Salze von M (Lanthan oder Neodym) und Me (insbesondere Magnesium), vorzugsweise Acetate, Citrate, Karbonate, Hydrogenkarbonate, Formiate, Hydroxide oder Nitrate zu einer Lösung aus Aluminium-Alkoholat zugegeben und anschließend ausgefällt werden.

Wird die erste Komponente mit der zweiten Komponente dotiert, so erfolgt dies gemäß einer Weiterbildung der Erfindung bei der flüssigen Verfahrensführung, indem die zweite Komponente in löslicher Form zugegeben wird, bevor die Trocknung oder Ausfällung (soweit der Sol-Gel-Prozeß verwendet wird) erfolgt.

Erfolgt dagegen die Verfahrensführung trocken (mixed-oxide-Verfahren), so können die Bestandteile der zweiten Komponente als Pulver zugegeben werden und gemeinsam mit den übrigen Bestandteilen gegläht und in fester Phase zur chemischen Umsetzung gebracht werden.

Wie zuvor bereits erwähnt, lässt sich das erfindungsgemäße Wärmedämmmaterial entweder in Pulverform durch Plasmaspritzen auf das zu beschichtende Bauteil auftragen oder aber anschließend

auf pulvertechnologischem Wege verarbeiten, also etwa durch axiales Kaltpressen, isostatisches Kaltpressen oder Schlickergießen und anschließendes Sintern vorzugsweise unter leicht reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen von mindestens etwa 1500°C oder durch Extrudieren oder Foliengießen mit entsprechender anschließender Wärmebehandlung zu Massivbauteilen verarbeiten.

Gemäß einer Variante der Erfindung kann aus dem Pulver auch ein keramischer Schaum hergestellt werden, indem nämlich entweder ein Polymerschaum mit Schlicker gefüllt wird, dann das Lösungsmittel vorzugsweise bei Temperaturen zwischen etwa 200°C und 400°C ausgetrieben wird, oder indem in niedrigviskose Polymere eine Suspension mit dem Pulver eingebracht wird, diese mit Treibgas aufgeschäumt wird und schließlich bei beiden Varianten eine Glühbehandlung vorzugsweise zunächst im Bereich zwischen etwa 900°C und 1100°C und anschließend bei etwa 1400°C bis 1700°C durchgeführt wird.

Es versteht sich, daß die Merkmale der Erfindung nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

Die Erfindung wird nunmehr unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig.1 eine Darstellung der kristallographischen Einheitszellen der Magnetoplumbit-Phasen;

Fig. 2 eine schematische Darstellung der Art der Besetzung einer Spiegelebene in den Magnetoplumbit-Phasen;

Fig. 3 das Zustandsdiagramm des Systems $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (in Mol-%);

Fig. 4 eine REM-Aufnahme einer Lanthan-Magnetoplumbit-Probe nach einer Temperung bei 1570°C über 10 Stunden;

Fig. 5 das Ergebnis einer EDX-Analyse, die in einem Raster-elektronenmikroskop durchgeführt wurde und das Ergebnis eines Korrosionsversuches mit Cr_2O_3 zeigt;

Fig. 6 das Ergebnis einer EDX-Analyse, die in einem Raster-elektronenmikroskop durchgeführt wurde und das Ergebnis eines Korrosionsversuches mit NiO zeigt;

Fig. 7 das Ergebnis einer Röntgen-Pulverdiffraktometrie an einem nach dem über die flüssige Herstellungsroute hergestellten Pulver, aus dem an Hand der JCPDS-Karten für die $\text{LaAl}_11\text{O}_{18}$ -Phase und für die $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ -Phase gemäß Tab. 1 und Tab. 2 die Magnetoplumbit-Phase leicht ermittelbar ist;

Fig. 8 ein Verfahrensschema für die Pulverherstellung nach dem mixed-oxid-Verfahren;

Fig. 9 ein Verfahrensschema zur Pulverherstellung nach dem naßchemischen Verfahren;

Fig. 10 ein Verfahrensschema zur Pulverherstellung aus Alkoholaten über einen Sol-Gel-Prozeß;

Fig. 11 ein Verfahrensschema der Herstellungsvariante, bei dem die erste Komponente zusätzlich noch mit der zweiten Komponente dotiert wird, um hochkristallisationsfähige Pulver herzustellen und

Fig. 12 - 15

REM-Aufnahmen einer Probe, die aus einem nach dem Flüssigverfahren hergestellten Pulver durch Sintern erzeugt wurde.

Struktur des erfindungsgemäßen Wärmedämmmaterials

Das erfindungsgemäße Wärmedämmmaterial besteht aus einer oxidi-schen Deckschicht, die im Gegensatz zu Zirkoniumoxid nicht dreidimensional, sondern bevorzugt zweidimensional sintert. Das Material besteht hauptsächlich aus Aluminiumoxid, in dessen Kristallgitter in regelmäßigen Abständen Monolagen aus Lanthan-oxid oder Neodynamoxid und Aluminiumoxid eingebaut sind (vergl. Fig. 1 und Fig. 2). Dieser Einbau von La_2O_3 führt zur Ausbildung einer Schichtstruktur mit einer sehr charakte-ristischen, plättchenförmigen Struktur der Kristalle, die in Fig. 4 deutlich zu erkennen ist. Die Hexaaluminate bilden in einem sehr eng begrenzten Zusammensetzungsbereich eine Magnetoplumbit-Phase. Die typische Zusammensetzung ist $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. Diese Zusammensetzung besitzt allerdings, strukturell bedingt, sehr viele kationische (Al) und anionische (O)

Leerstellen im Gitter, die eine Diffusion von Atomen durch die Struktur erlauben. Durch Zudotierung von zweiwertigen Kationen mit kleinem Ionenradius (typischerweise als MgO, MnO, CoO, ZnO, allgemein als MeO bezeichnet) erweitert sich der Homogenitätsbereich der Phase bis zu MMeAl₁₁O₁₉ (LaMgAl₁₁O₁₉). In dieser idealen Zusammensetzung LaMgAl₁₁O₁₉, besitzt die Verbindung nahezu keine Schwankungsbreite in ihrer Zusammensetzung mehr (vergl. das Phasendiagramm gemäß Fig. 3). Der Homogenitätsbereich ist im Phasendiagramm ausgehend von der Probe 1) zu beiden Seiten hin dargestellt. Die ideale Zusammensetzung der Phase LaMgAl₁₁O₁₉, findet sich an dem Punkt mit der Bezeichnung 1), während die Zusammensetzung der Phase LaAl₁₁O₁₈ (binäres System ohne Zusatz von MgO) auf der unteren Linie zwischen Al₂O₃ und La₂O₃ im Bereich von etwa 90 Mol-% Al₂O₃ abzulesen ist. Die Punkte 1), 2) und 3) im Phasendiagramm bezeichnen Proben, die Korrosionstests unterzogen wurden.

Das Wärmedämmmaterial besitzt allgemein die Summenformel M₂O₃-xMeO-yAl₂O₃, wobei M Lanthan oder Neodym darstellt, und die Koeffizienten x, y den bevorzugten Zusammensetzungsbereich mit 0,2≤x≤3,3 und 10,0≤y≤13 beschreiben. Die Bestandteile der Idealzusammensetzung LaMgAl₁₁O₁₉, lassen sich bei Punkt 1) aus dem Phasendiagramm ablesen und mit etwa 7,1 Mol-% La₂O₃, etwa 14,3 Mol-% MgO und etwa 78,6 Mol-% Al₂O₃ berechnen.

Bei dem erfindungsgemäßen Wärmedämmmaterial lässt sich also durch die Dotierung mit MeO (z.B. MgO) ein Abbau der Leerstellen im Gitter erreichen. Dies bedeutet, daß das Material bei der Zusammensetzung MMeAl₁₁O₁₉, keinerlei kristallographische Defekte in der Struktur mehr besitzt, oder anders formuliert, alle

Leerstellen in der Struktur sind durch Mg- und ein zusätzliches O-Atom besetzt. Diese vollständige Besetzung aller vorhandenen Gitterplätze in der Struktur führt zu der erwünschten hohen Stabilität im Temperaturbereich oberhalb von 1100°C.

Nachweis

Die Magnetoplumbit-Phasen lassen sich relativ einfach mittels XRD (Röntgen-Pulverdiffraktometrie) nachweisen, da die JCPDS-Karten (26-0873, siehe Tab. 1) für die LaMgAl₁₁O₁₉-Phase und (33-0699, siehe Tab. 2) für die La₁₁O₁₈-Phase bekannt sind und charakteristische Interferenzen bzw. Reflex-Signale festzustellen sind.

Die Magnetoplumbit-Phasen sind an Hand der JCPDS-Karten röntgenographisch sehr leicht nachzuweisen, da die auftretenden Reflexe sehr zahlreich und in ihrer Anordnung für die Struktur sehr charakteristisch sind (vergl. Fig. 7). Im Gegensatz dazu zeigt ZrO₂ nur ein sehr einfaches Beugungsdiagramm.

Da sich aber beide Zusammensetzungen kaum in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden und beide in derselben Raumgruppe (P6₃/mmc) kristallieren, ist eine Unterscheidung der chemischen Zusammensetzung nur anhand der Röntgen-Pulverdiffraktometrie schwierig. Hierfür muß dann eine separate chemische Analyse durchgeführt werden. In den Fig. 5 und 6 sind zwei EDX-Messungen, die im REM durchgeführt wurden und die jeweils einen Korrosionsversuch mit Cr₂O₃ und NiO zeigen, dargestellt. Man sieht sehr deutlich, daß alle beteiligten Elemente an Hand ihrer charakteristischen Energiespektren nachgewiesen werden

können. Die Zusammensetzung der Magnetoplumbit-Phase aus Al, Mg, La und O ist deutlich zu erkennen. Eine quantitative Auswertung der EDX-Werte ergibt die Zusammensetzung der Magnetoplumbit-Phase. Eine typische röntgendiffraktometrische Messung der hergestellten $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ -Probe ist exemplarisch in Fig. 7 dargestellt. Ein Vergleich mit der JCPDS-Karte (26-0873) gemäß Tab. 1 zeigt die vollständige Übereinstimmung.

Eigenschaften

Die auch bei diesem Material vorhandene Triebkraft zum Sintern führt dann hauptsächlich zu einer Kornvergrößerung in zwei Dimensionen (vergl. Fig. 4). Durch dieses Sinterverhalten verdichtet sich die Deckschicht nicht als Ganzes. Während des Nachsintervorganges kommt es eher zu einer Vergrößerung einzelner Poren. Die Porosität der Schicht bleibt auch bei Temperaturen um 1400°C erhalten (vergl. Fig. 12 bis 15). Die funktionelle Eigenschaft als Wärmebarriere ändert sich auch nach der abgelaufenen Kornvergrößerung nicht.

Durch die plattenförmige Struktur des Gefüges bilden sich Hohlräume im Mikrometer-Bereich und Sub-Mikrometer-Bereich, die zu einer sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeit der Schicht ($\lambda_{RT} = 0,8-2,2 \text{ [W/mK]}$, $\lambda_{1200} = 1,2-2,6 \text{ [W/mK]}$) im Anwendungstemperaturbereich führen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Wärmedämmmaterials liegt zwischen $9,5$ und $10,7 \times 10^{-6} \text{ [K}^{-1}]$ im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1200°C und damit in derselben Größenordnung wie chromnickelhaltige Stähle.

Ebenfalls durch diese Struktur bedingt steigt der E-Modul der Schicht während der Alterung in der Anwendung im Vergleich zu herkömmlichem Zirkonoxid wesentlich langsamer an. Um dies zu untersuchen, wurde jeweils eine ZrO_2 -Probe und eine $LaMgAl_{11}O_{19}$ -Probe nebeneinander im Ofen bei 1650 bis 1690°C für 100 Stunden unter Luft ausgelagert. Der E-Modul von La-Magnetoplumbit stieg während des Versuchs nur auf die Hälfte des Wertes von Zirkonoxid an. Dies führt ganz wesentlich zu geringeren thermomechanischen Spannungen, die während der Anwendung zwischen der Wärmedämmsschicht und dem metallischen Untergrund auftreten, da sich durch die geringe Festigkeit Rißstrukturen bevorzugt in der keramischen Wärmedämmsschicht bilden können, und so einem spannungsinduzierten flächigen Abplatzen der Keramikschicht entgegengewirkt wird. In Tab. 3 sind die Ergebnisse der E-Modul-Messungen im Vergleich zusammengefaßt.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Wärmedämmmaterials besteht darin, daß es gegen inert gegen den Angriff von Alkaligehalten der Atmosphäre (Na_2O , $NaCl$, K_2O , KCl) ist.

Während bisherige, auf ZrO_2 basierende Wärmedämmsschichten mit den Hydroxiden oder Karbonaten von Na_2O und K_2O , oder durch das in Meeresnähe und im Winter in der Atmosphäre enthaltene $NaCl$ niedrigschmelzende Phasen bilden, die zu einer starken Verdichtung der Wärmedämmsschicht bei Anwendungstemperaturen von unter 1000°C führen, führt ein solcher Eintrag bei dem erfindungsgemäßen Werkstoff eher zu einem erhöhten Plattenwachstum, was die Verdichtung, d.h. das Versintern der Deckschicht anschließend wesentlich erschwert.

Pulverherstellunga) Mixed-Oxide-Verfahren

Eine erste, besonders einfache Möglichkeit der Pulverherstellung besteht in der Verwendung des mixed-oxide-Verfahrens, bei dem die entsprechenden Oxide oder Salze der einzelnen Bestandteile als Ausgangsmaterialien in einer Trommel-, Schwing- oder Taumelmühle möglichst homogen gemischt werden. Der Mischprozeß kann trocken oder naß durchgeführt werden (vergl. Fig. 8). Als Mahlkörper werden in beiden Fällen bevorzugt Aluminiumoxid oder Zirkonoxid-Mahlkörper verwendet. Anschließend werden die Pulver granuliert. Werden Sie in einem flüssigen Medium gemischt, bevorzugt in Wasser, wird diese Suspension anschließend im Sprühtrockner verdüst. Anschließend werden die Pulver vorzugsweise unter Luft bei Temperaturen zwischen 500°C und 1800°C etwa 1 Stunde bis 20 Stunden bis zur Bildung von einphasigen, oxidischen Agglomeraten mit mittleren Durchmessern von 1-200 µm und einer spezifischen Oberfläche zwischen 0,1 und 40 m²/g geäglüht.

Das über den trockenen Herstellungsweg gefertigte Pulver bleibt auch nach dem Mischvorgang mehrphasig. Diese mehrphasige Oxidmischung wird vorzugsweise zunächst mit Bindern versetzt, bevor die Granulierung vorzugsweise durch Sprühtrocknen und die anschließende Glühbehandlung erfolgt. Die Glühbehandlung erfolgt an Luft oberhalb von 500 bis zu etwa 1600°C etwa 0,5 bis 20 Stunden, wobei sich ein homogenes oxidisches Pulver bildet. Auch dabei bilden

sich Granulate mit mittleren Durchmessern zwischen 1 und 200 µm und einer spezifischen Oberfläche zwischen 0,1 und 40 m²/g.

b) Beschichtung eines nicht-löslichen Trägerpulvers

Das Pulver kann auch über einen naßchemischen Prozeß aus Oxiden, Hydroxiden, Acetaten, Karbonaten, Hydrogenkarbonaten oder einem anderen Salz als Ausgangsverbindung hergestellt werden (vgl. Fig. 9). Dabei wird zunächst ein nicht-lösliches Trägerpulver beschichtet.

Hierzu wird bevorzugt in einem wässrigen Medium gearbeitet. Bevorzugt wird ein nicht-lösliches Oxid, ein Hydroxid oder ein Oxyhydrat von Al₂O₃, als Ausgangsmaterial benutzt und die anderen Komponenten als wasserlösliche Salze, bevorzugt als Karbonate, Hydrogenkarbonate oder Acetate zugesetzt. Nach einem anschließenden Mahl- und Dispergierschritt wird die gebildete Suspension bevorzugt in einem Sprühtrockenprozeß getrocknet und die Pulver anschließend einer Glühbehandlung unterzogen. Bei Temperaturen von 500°C bis 1800°C unter Luft über eine Glühdauer zwischen 1 Stunde und 20 Stunden werden die Pulver zu einphasigen, oxidischen Agglomeraten mit mittleren Durchmessern zwischen 1 bis 200 µm und einer spezifischen Oberfläche zwischen 0,1 bis 40 m²/g gebrannt.

Als alternative Medien können auch alkoholische Lösungen wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol verwendet werden.

c) Herstellung aus Alkoholaten (Sol-Gel-Prozeß)

Im Unterschied zu den beiden vorher erwähnten Varianten besitzt diese Route den Vorteil, daß die damit hergestellten Pulver extrem homogen in ihrer Zusammensetzung und sehr feinkörnig sind.

Man verwendet zur Herstellung zweckmäßigerweise Aluminium-Alkoholate und Lanthan- bzw. Neodym und Me-Alkoholate (Mg-Alkoholate), also Verbindungen, die entweder schon flüssig sind, oder die in Alkohol und/oder Wasser löslich sind (vgl. Fig. 10). Durch Zugabe von Wasser zu einer alkoholischen Lösung oder durch die Verschiebung des pH-Wertes einer wässrigen Lösung werden die Verbindungen gefällt und bilden zusammen sehr feinkörnige, sehr homogene Mischungen. Diese werden dann von der überstehenden Lösung getrennt und getrocknet. Nach dem Trockenschritt, der bei Temperaturen im Bereich von etwa 500°C bis 1700°C durchgeführt werden kann, bevorzugt im Bereich um etwa 1000°C, bilden sich oxidische Mischungen mit sehr feiner Körnung.

Gemäß einer Verfahrensvariante ist es möglich, Dispergatoren oder Binder nach der Fällung der Oxide zuzugeben, um eine sprühfähige Suspension herzustellen, wie dies in Fig. 10 dargestellt ist. Anschließend erfolgt das Granulieren des Pulvers bevorzugt im Sprühtrockner und wiederum eine anschließende Kalzinierung des Sprühgranulats bei Temperaturen vorzugsweise im Bereich von etwa 1000°C bis 1700°C.

Nach der Trennung der gefällten Oxide bzw. Hydroxide von der überstehenden Lösung und etwaiger Zugabe von Dispergatoren und Bindern erhält man eine Masse mit etwa 60 bis 70 % Feststoffanteil, die sich gut sprühtrocknen lässt.

Als Alkoholate werden hauptsächlich Verbindungen der Form ($-OC_nH_{2n+1}$) verwendet, wobei die Kürzung OC_nH_{2n+1} für Methoxy-, Ethoxy-, Isopropoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Iso-butoxy- (mit n = 1 bis 5) steht, oder es werden wasserlösliche Salze von Lanthan und Magnesium (Acetate, Citrate, Karbonate, Hydrogenkarbonate, Formiate, Hydroxide, Nitrate oder andere wasser- oder alkohollösliche Salze) zu einer Lösung von Al-Alkoholat zugegeben und gleichzeitig, meist durch Wasserzugabe gefällt.

d) Herstellung hochkristallisationsfähiger Pulver

Während des Mischens und Trocknens in der vorbeschriebenen Weise werden die Pulver zusätzlich mit einer in der "Hexaaluminat"-Phase unlöslichen Fremdphase dotiert, indem eine zweite Komponente zugesetzt wird. Dies hat eine bevorzugte Kristallisation des Aluminats während der Verarbeitung durch Plasmaspritzen, eine erhöhte Haftung und Thermoschock-Beständigkeit zur Folge.

Bei diesen Zusätzen kann es sich handeln um:

- ZrO_2 als monokline, tetragonale oder kubische Form (die beiden letztgenannten Phasen jeweils mit MgO , CaO oder Y_2O_3 dotiert),

- $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_9$, MgZrO_3 , Nd_2O_3 , HfO_2 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 ,
 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_9$, MgHfO_3 ,
- Salze der Alkalioxide (Na_2O , K_2O , Li_2O)

Die Salze bestehen aus Karbonaten, Hydroxiden, Chloriden, Nitraten, Acetaten, Formiaten, Citraten, Sulfaten, Hydrogenkarbonaten oder Mischsalzen aus den oben beschriebenen Salzen. Ebenfalls möglich sind auch Legierungen oder Mischungen zwischen diesen Substanzen. Der Dotierungsgehalt kann zwischen 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 3 Gew.-% liegen.

Die Zugabe erfolgt entweder gemäß Fig. 11 als weiteres oxidisches Pulver im naßchemischen oder im mixed-oxide-Prozeß, oder aber in Form löslicher Komponenten bei der Sol-Gel-Herstellung und wird dann während der Pulverherstellung gefällt.

Bei der Sol-Gel-Route wird dieses Salz entweder ebenfalls während der Pulverherstellung zugegeben und mitgefällt, oder während der Zugabe der Binder und Dispergatoren mit zugegeben, und diese Mischung wird dann sprühgetrocknet.

Verarbeitung der hergestellten Pulver

Der bevorzugte Anwendungsbereich des Wärmedämmmaterials besteht in der Aufbringung von Wärmedämmsschichten auf thermisch hochbelastete Metallbauteile, etwa auf hochlegierte Chromnickel-Stähle. Hauptanwendungsgebiete sind Flugzeuggasturbinen oder Turbinen im Wärmekraftmaschinenbereich, sowie thermisch hoch-

belastete Bauteile im Motorenbau. Beschichtet werden können bewegliche und nicht bewegliche Bauteile. Mit diesen Beschichtungen lassen sich höhere Wirkungsgrade erreichen, da höhere Betriebstemperaturen ermöglicht werden. Der durch die hohen Temperaturen hervorgerufene Verschleiß der Maschinen wird stark erniedrigt.

Die Beschichtungen werden bevorzugt durch Plasmaspritzen des Pulvers aufgetragen, wobei wie zuvor bereits erwähnt, durch Zusage der zweiten Komponente bevorzugt, die Kristallisationsfähigkeit während der schnellen Abkühlung beim thermischen Spritzen, vor allem an der Grenzfläche zur Metallschicht, und zusätzlich auch die Haftfähigkeit und die Thermoschock-Beständigkeit verbessert werden.

Darüber hinaus lassen sich natürlich aus dem hergestellten Pulver auch auf pulvertechnologischem Wege hochtemperatur-beständige wärmedämmende Massivbauteile herstellen. Hierzu stehen die üblichen pulvertechnologischen Formgebungsverfahren, wie etwa Kaltpressen oder isostatisches Kaltpressen, Schlickergießen und dergleichen zur Verfügung, woraufhin sich der Sinterprozeß in Widerstandsöfen oder gasbefeuerten Öfen eventuell unter leicht reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen im Bereich von oberhalb 1600°C anschließt.

Alternativ lassen sich auch keramische Schäume herstellen.

Hierzu werden entweder ein Polymerschaum mit Schlicker gefüllt und bei Temperaturen von etwa 200°C bis 300°C das Lösungsmittel

ausgetrieben. Danach erfolgt ein Aufheizen auf etwa 1000°C und schließlich ein Brennen bei etwa 1400°C bis 1700°C.

Alternativ kann eine Suspension in einem niedrig viskosen Polymer mit Treibgas aufgeschäumt werden (z.B. Polyurethan mit Treibgas/Härter). Anschließend werden die Polymere bei Temperaturen um etwa 1000°C ausgetrieben und schließlich der Brennprozeß bei etwa 1400° bis 1700°C durchgeführt.

MgAl₂O₄

11 19

Magnesium Aluminum Lanthanum Oxide

Rad: Cu Lambda: 1.54056 Filter: Ni d-sp:
 Cutoff: Int: Diffractometer
 Ref: Verstegen, Phillips, Bindhoven, Netherlands, Private Communication

Sys: Hexagonal S.G.: P63/mmc [194]
 a: 5.582 b: c: 21.942 A: Z: 2 C: 3.9308
 A: B: c:
 Ref: Ibid.

Dr: 4.285 Da: SS/POM: P30=16(1.041,47)

ea: nvB: ey: Sign: 2V:

Ref:

Color: White
 Sample V789-2, fired from the oxides at 900 °C and 1550 °C. Magnetoplumbite
 type. PSC: bp64. Wt: 764.00. Volume[CD]: 592.09.

d Å	Int.	b k l
4.7	55	1 0 1
4.42	40	1 0 2
4.03	20	1 0 3
3.66	20	0 0 6
3.63	15	1 0 4
2.75	15	1 0 5
2.79	70	1 1 0
2.74	15	0 0 8
2.705	30	1 1 2
2.630	85	1 1 0
2.485	100	1 1 4
2.420	30	2 0 3
2.295	50	2 0 1
2.210	10	2 0 4
2.190	20	0 0 10

d Å	Int.	b k l
2.180	15	1 0 9
2.115	65	1 2 0 5
2.015	45	2 0 6
2.000	10	1 1 10
1.950	5	1 1 8
1.842	10	1 0 11
1.820	5	1 2 1 1
1.773	5	2 1 3
1.732	10	2 1 4
1.725	10	1 1 10

d Å	Int.	b k l
1.717	10	2 0 9
1.685	5	2 1 5
1.613	10	3 0 0
1.595	20	3 0 2
1.590	5	1 0 13

Strong lines: 2.49/A 2.63/9 2.79/7 2.12/7 4.70/6 2.39/5 2.02/5 4.42/4

Tab. 1

33-699
LaAl 0
11 18

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1996 PDP-2 Sets 1-46 database

Quality: *

	d Å	Int.	h k l
	11.02	16	0 0 2
	5.51	6	0 0 1 0
	4.81	4	0 0 0 1 1 2
	4.71	30	0 0 0 1 1 2
	4.41	30	0 0 1 4
	3.67	20	0 0 0 1 1 2
	3.63	11	0 0 1 1 5 0
	3.25	5	0 1 1 1 5
	2.781	45	0 1 1 0
	2.755	15	0 1 1 1 7
	2.696	15	0 1 0 1 1 7
	2.635	100	0 1 0 1 1 4
	2.482	75	0 1 0 1 0 2
	2.408	6	0 1 0 1 0 2
	2.391	1	0 1 2 2 3
	2.352	1	0 0 0 0 0 1 0
	2.288	25	0 1 2 2 3
	2.204	30	0 1 9
	2.183	7	0 1 9
	2.113	65	0 2 5
	2.014	45	0 0 1 1 1
	1.850	8	0 2 6
	1.814	4	0 1 1 2 4
	1.728	5	0 1 2 4

Rad: CuKa
Lambda: 1.5418
Cutoff: Int. Diffractometer
Ref: Popp, R., Libowitz, J. Am. Ceram. Soc., 61 473 (1978)

Sys: Hexagonal
a: 5.561(7)
b: S.G.: P63/mmc [194]
c: 22.041(4)
A: C: 3.9635
B: G: 22.041(4)
C: 3.9635
Ref: Ibid.

Dr: Dm: SS/POM: P30=76(.007,54)

ea: DmB: ey: Sign: 27:

Made by heating La2O3 and Al2O3 together at 1450 deg. for >130 days or at 1650 deg. for 96 hours. The data was deposited with J. Am. Ceram. Soc. (ACSD146). KBr used as internal standard. PSC: bp?; Plus 7 reflections to 0.96. Mwt: 723.69. Volume[CD]: 550.29.

	d Å	Int.	h k l
	1.3902	50	2 2 0
	1.3177	18	0 2 14
	1.2976	4	0 3 10
	1.2406	6	1 2 13
	1.2296	9	1 3 7

	d Å	Int.	h k l
--	-----	------	-------

Strong lines: 2.64/2 2.48/8 2.11/7 1.54/6 1.39/5 2.78/5 2.01/5 1.58/4

Tab. 2

**Vergleich des E-Moduls von ZrO₂ und LaMgAl₁₁O₁₉, nach
Auslagerung bei 1670°C für 100 Stunden an Luft**

Material	E-Modul
tetragonale ZrO ₂ -Probe	242 GPa
LaMgAl ₁₁ O ₁₉ -Probe	127 GPa

Tab. 3

Patentansprüche

1. Wärmedämmmaterial bestehend aus mindestens einer ersten Komponente mit mindestens einer ersten Phase, die stöchiometrisch 1 bis 80 Mol-% an M_2O_3 , 0 bis 80 Mol-% MeO und als Rest Al_2O_3 , mit zufälligen Verunreinigungen enthält, wobei M aus den Elementen Lanthan und Neodym oder Mischungen hiervon ausgewählt ist, und wobei Me aus den Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und den seltenen Erden oder Mischungen hiervon, vorzugsweise aus Magnesium, Zink, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel, Chrom, Europium, Samarium oder Mischungen hiervon, ausgewählt ist.
2. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 1, bei dem die erste Komponente 1 bis 80 Mol-% M_2O_3 , und 0,5 bis 80 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 , enthält.
3. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die erste Komponente 1 bis 50 Mol-% M_2O_3 , und 1 bis 50 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 , enthält.
4. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem die erste Komponente 1 bis 20 Mol-% M_2O_3 , und 2 bis 30 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 , enthält.

5. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 4, bei dem die erste Komponente 2 bis 20 Mol-% M_2O_3 , 5 bis 25 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 enthält.
6. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 5, bei dem die erste Komponente etwa 5 bis 10 Mol-% M_2O_3 , etwa 10 bis 20 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 enthält.
7. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 6, bei dem die erste Komponente etwa 5 bis 9 Mol-% M_2O_3 , 12 bis 17 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 enthält.
8. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 7, bei dem die erste Komponente etwa 7,1 Mol-% M_2O_3 , etwa 14,3 Mol-% MeO, sowie als Rest Al_2O_3 enthält.
9. Wärmedämmmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Zusatz an M_2O_3 aus La_2O_3 gebildet ist und der Zusatz an MeO aus MgO gebildet ist.
10. Wärmedämmmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die erste Phase eine Hexaaluminatphase der Magnetoplumbit-Struktur ist.
11. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 10, bei dem die erste Phase die Zusammensetzung $MMeAl_{11}O_{19}$, oder $MAI_{11}O_{18}$ aufweist.
12. Wärmedämmmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die erste Komponente als erste oder als weitere Phasen MAI_3 , $MeAl_2O_4$ oder MeO enthält.

13. Wärmedämmmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die erste Komponente als Kristallisationshilfe für die Hexaaluminatphase mit 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise mit 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere mit 0,1 bis 3 Gew.-% einer zweiten, in der ersten Komponente weitgehend unlöslichen Komponente dotiert ist.
14. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 13, bei dem die zweite Komponente zumindest einen der Bestandteile ZrO_2 in monokliner, tetragonaler oder kubischer Form, $La_2Zr_2O_7$, $MgZrO_3$, Nd_2O_3 , HfO_2 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Eu_2O_3 , $La_2Hf_2O_7$, $MgHfO_3$, Oxide oder Salze der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Lithium, oder Mischungen oder Legierungen dieser Bestandteile enthält.
15. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 14, bei dem die in tetragonaler oder kubischer Form vorliegende Phase ZrO_2 mit MgO , CaO oder Y_2O_3 dotiert ist.
16. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 14 oder 15, bei dem die Salze der Alkalimetalle aus Carbonaten, Chloriden, Nitraten, Acetaten, Formiaten, Citraten, Hydrogencarbonaten oder Mischsalzen der Alkalimetalle bestehen.
17. Thermisch gespritzte, vorzugsweise plasmagespritzte Wärmedämmsschicht aus einem Wärmedämmmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

18. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Wärmedämmmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 17, bei dem ein in einem wässrigen oder einem alkoholischen Medium, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, nicht lösliches Oxid, ein Hydroxid oder ein Oxyhydrat von Al_2O_3 , als Ausgangsmaterial verwendet wird, die übrigen Bestandteile der ersten Komponente als lösliche Salze, vorzugsweise als Carbonate, Hydrogencarbonate oder Acetate, zugesetzt und in dem Medium gelöst und dispergiert werden, die gebildete Suspension vorzugsweise nach einem Mahl- und Dispergierschritt getrocknet, vorzugsweise sprühgetrocknet wird, und das sich ergebende Pulver anschließend einer Glühbehandlung unterzogen wird.
19. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Wärmedämmmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 16, bei dem die Bestandteile der ersten Komponente in Pulverform als Oxide oder Salze in einem Mischer, vorzugsweise einer Trommel- oder Taumelmühle gemischt werden, wobei bevorzugt Mahlkörper aus Al_2O_3 oder ZrO_2 verwendet werden, anschließend das Pulver granuliert und einer Glühbehandlung unterzogen wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die Mischung in einem flüssigen Medium durchgeführt wird und anschließend eine Trocknung, vorzugsweise eine Sprühgetrocknung durchgeführt wird, bevor die Glühbehandlung erfolgt.

21. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die Mischung trocken durchgeführt wird, das erhaltene Pulver mit Bindern versetzt und granuliert wird, bevor die Glühbehandlung durchgeführt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, bei dem die Glühbehandlung vorzugsweise an Luft, vorzugsweise über 0,5 bis 20 Stunden in einem Temperaturbereich von 300 °C bis 1800 °C, erfolgt.
23. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Wärmedämmmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 16, bei dem das Pulver über einen Sol-Gel-Prozeß mit anschließender Trocknung und Glühbehandlung hergestellt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem aus den Zugabebestandteilen im gewünschten Masseverhältnis Alkoholate hergestellt und gemischt werden, vorzugsweise durch Zugabe von Wasser oder durch pH-Wert-Verschiebung, Festbestandteile aus der Lösung ausgefällt werden, von der überschüssigen Lösung getrennt und getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen etwa 500 °C und 1000 °C geglüht werden.
25. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem aus den Zugabebestandteilen im gewünschten Masseverhältnis Alkoholate hergestellt und gemischt werden, dann vorzugsweise durch Zugabe von Wasser oder durch pH-Wert-Verschiebung Festbestandteile aus der Lösung ausgefällt werden, die Festbestandteile von der überschüssigen Lösung getrennt werden, dann organische Bindemittel zugegeben werden, dann vorzugsweise

durch Sprühtrocknen getrocknet und schließlich einer Glühbehandlung, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen etwa 500 °C und 1000 °C, unterzogen werden.

26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, bei dem als Alkoholate Verbindungen der Form $(-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})$ verwendet werden, wobei $\text{-OC}_n\text{H}_{2n+1}$ Methoxy-, Ethoxy-, Isopropoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-Alkoholate mit $1 \leq n \leq 5$ bedeutet.
27. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem wasser- oder alkohol-lösliche Salze von M und Me, vorzugsweise Acetate, Citrate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Formiate, Hydroxide oder Nitrate, zu einer Lösung aus Aluminium-Alkoholat zugegeben und anschließend ausgefällt werden.
28. Verfahren nach Anspruch 20 oder 23, bei dem zur Dotierung der ersten Komponente mit der zweiten Komponente die Bestandteile der zweiten Komponente in löslicher Form zugegeben werden, bevor die Trocknung oder Ausfällung erfolgt.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 28, bei dem die Bestandteile der zweiten Komponente als Pulver zugegeben werden und gemeinsam mit den übrigen Bestandteilen gegläht werden.
30. Verfahren zum Aufbringen einer hochwarmfesten Wärmedämm-schicht auf ein Bauteil, bei dem ein Pulver nach einem der Ansprüche 18 bis 29 hergestellt wird und dieses durch Plamaspritzen auf das Bauteil aufgetragen wird.

31. Verfahren zum Herstellen eines hochtemperaturbeständigen wärmedämmenden Bauteils, bei dem ein Pulver nach einem der Ansprüche 17 bis 28 hergestellt wird und die Formgebung pulvertechnologisch erfolgt, insbesondere durch axiales Kaltpressen, isostatisches Kaltpressen oder Schlickergießen und anschließendes Sintern vorzugsweise unter leicht reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen von mindestens 1500 °C, oder durch Extrudieren, Spritzgießen oder Foliengießen.
32. Verfahren zum Herstellen eines hochtemperaturbeständigen wärmedämmenden Bauteils, bei dem ein Pulver nach einem der Ansprüche 18 bis 29 hergestellt wird und zu einem keramischen Schaum verarbeitet wird, indem entweder ein Polymererschaum mit Schlicker gefüllt wird, dann das Lösungsmittel vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 200 °C und 400 °C ausgetrieben wird, oder indem in niedrig viskose Polymere eine Suspension mit einem Pulver nach einem der Ansprüche 19 bis 30 eingebracht wird, diese mit Treibgas aufgeschäumt wird, und schließlich eine Glühbehandlung vorzugsweise zunächst im Bereich zwischen etwa 900 °C und 1100 °C und schließlich bei etwa 1400 °C bis 1700 °C durchgeführt wird.

1/12

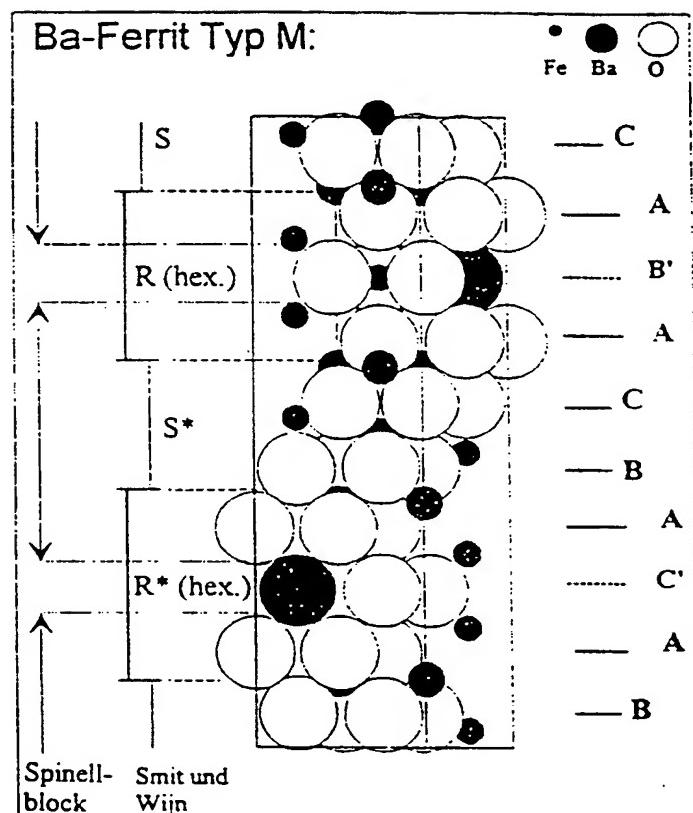
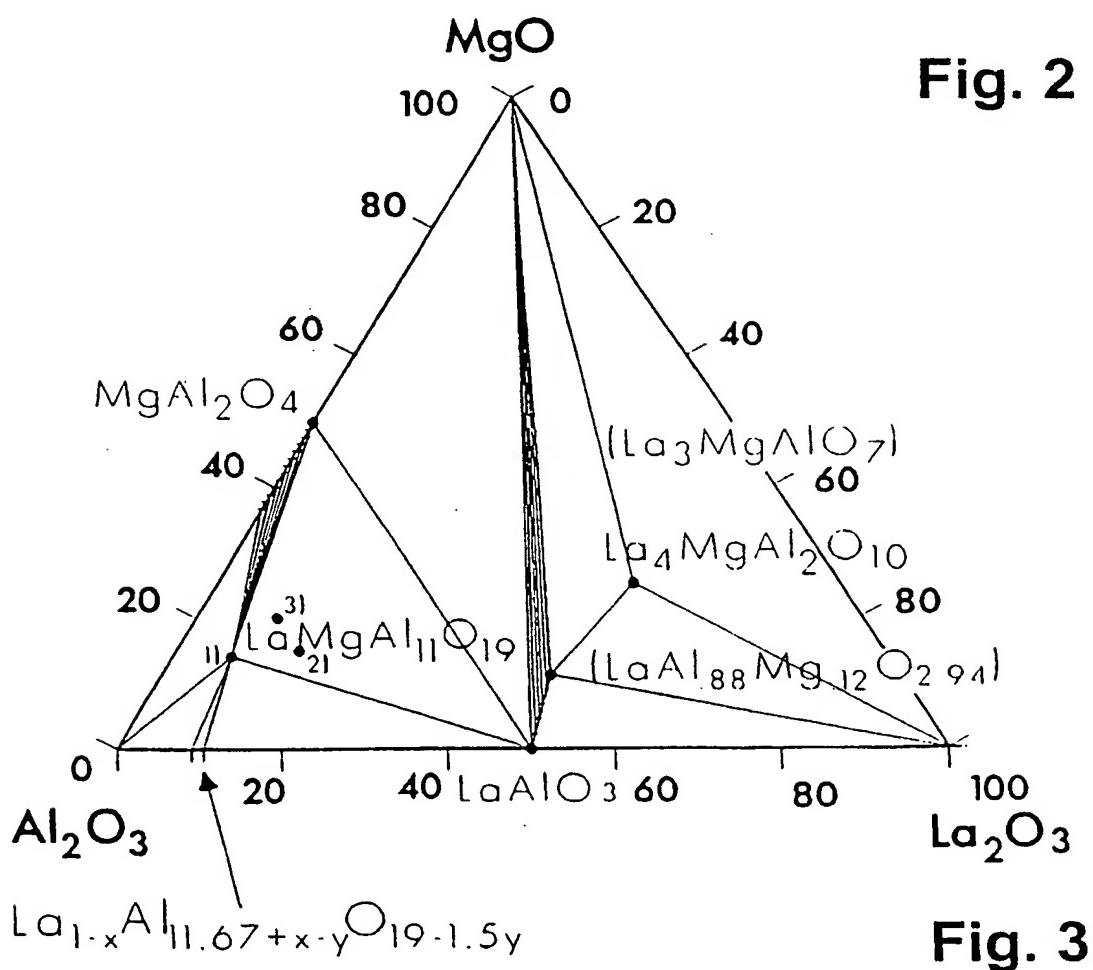
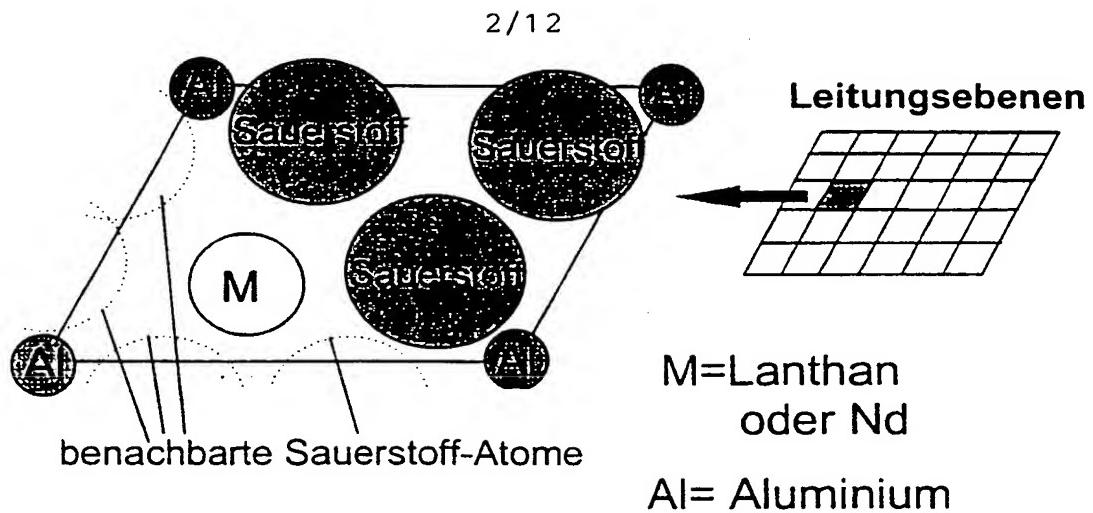


Fig. 1

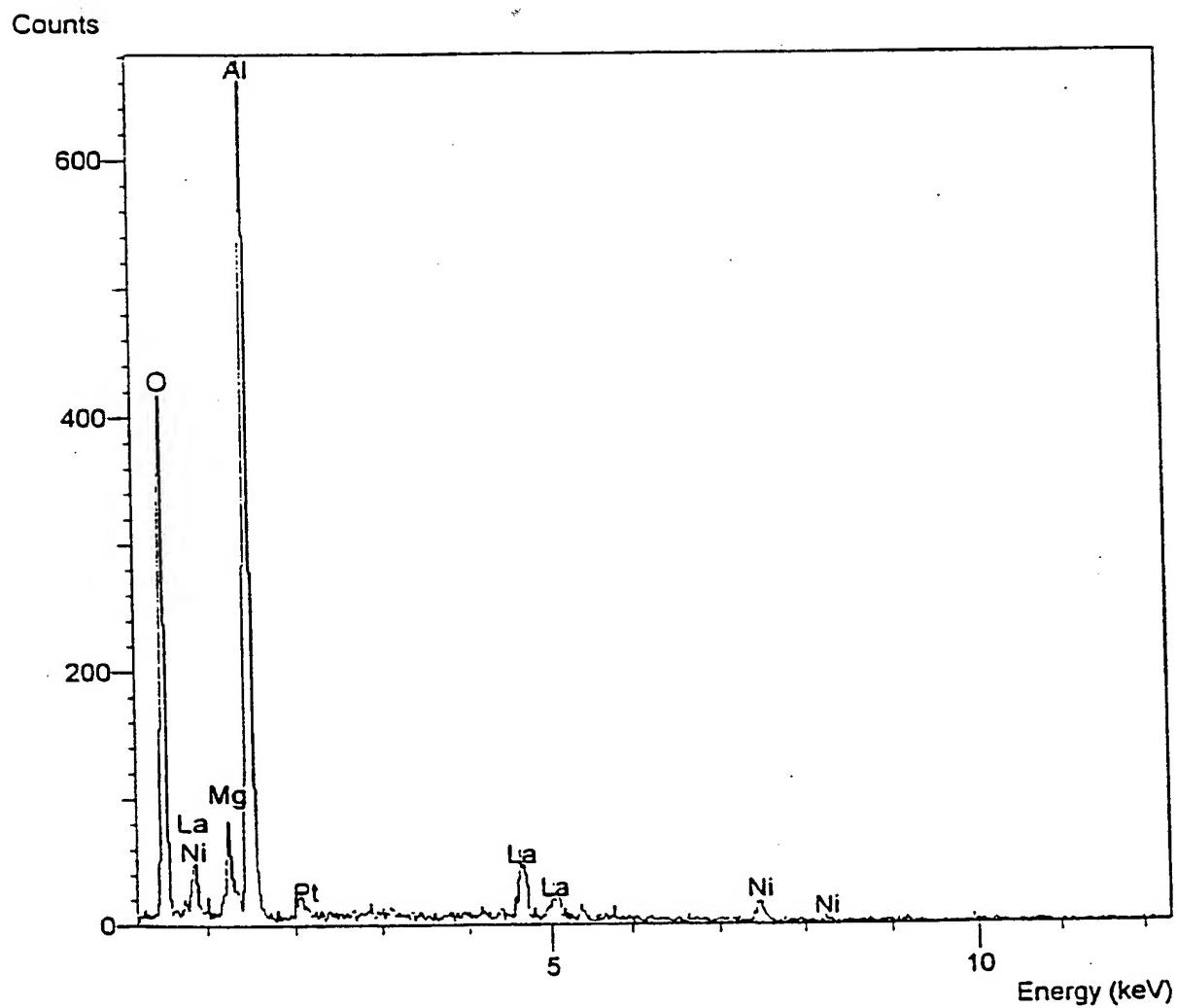


3/12



Fig. 4

4/12

**Fig. 5**

5/12

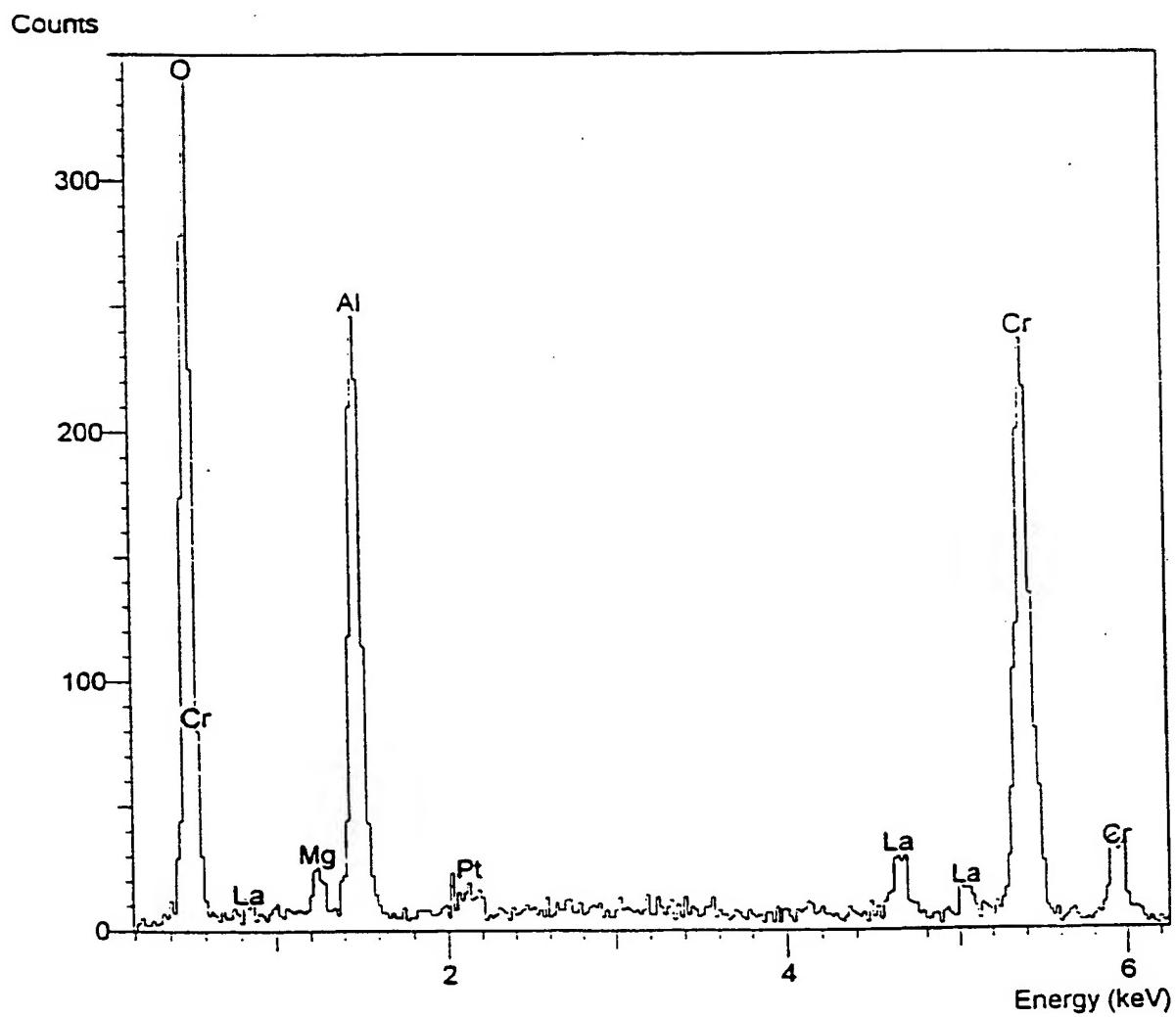
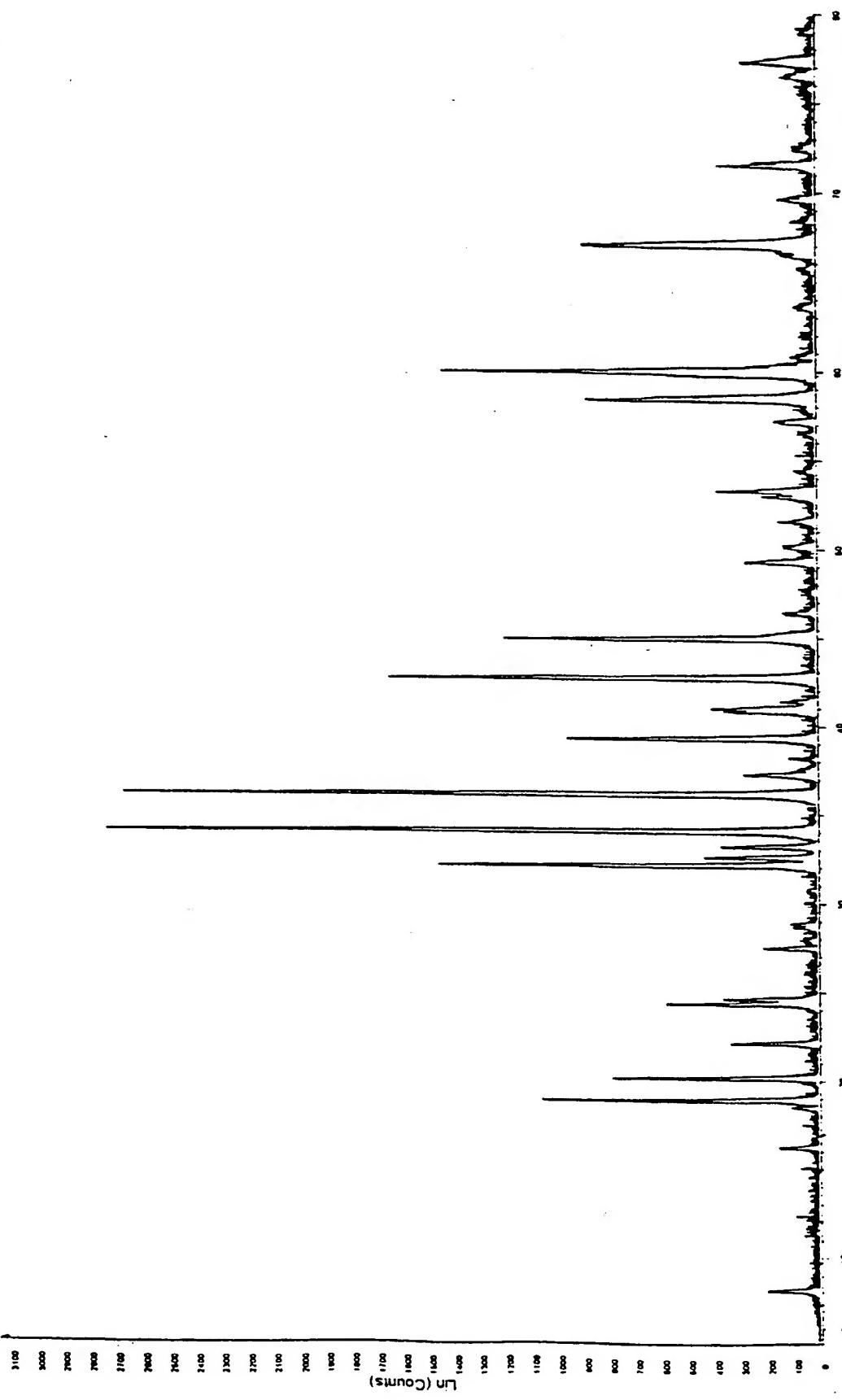


Fig. 6

P2_1160 D5MEAS - Program:GS2.DQL D5MEAS - Program

6 / 12



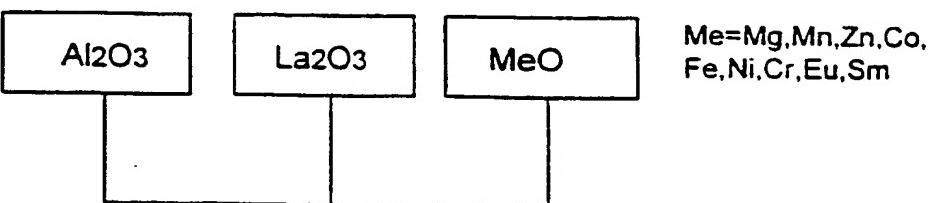
FILE: \R\G\S\CH\P2_1160 D5MEAS - Program:GS2.DQL D5MEAS - Program GS2.DQL - File: Ip2_1160 raw - Start: 3000 - End: 3000 - Step: 0.016 - 2-Theta: 3.000' Operands: Background 1 000.1 000 Import

Fig. 7

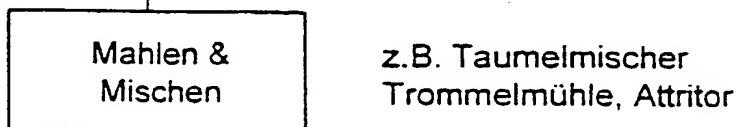
7 / 12

mixed-oxide Verfahren

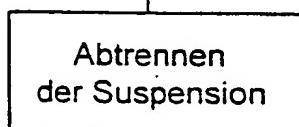
Ausgangsstoffe



Herstellung einer sprühfähigen Suspension



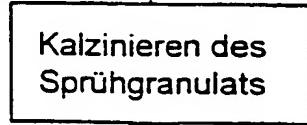
Granulierung der Pulver



Sprühgranulieren

Sprühtrockner

Herstellung von Spritzpulvern für thermisches Spritzen

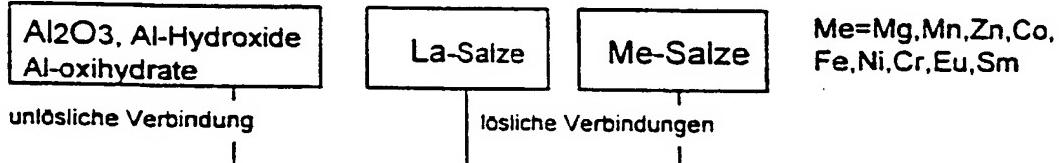


Anwendung

Fig. 8

naßchemisches Verfahren

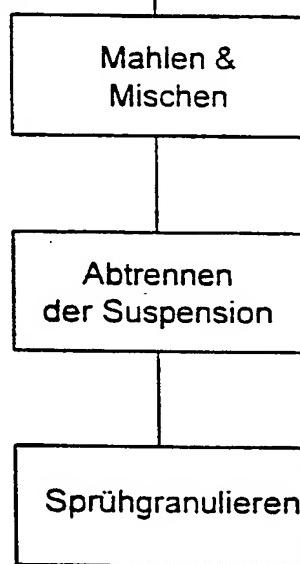
Ausgangsstoffe



Herstellung einer
sprühpflüssigen Suspension

Granulierung
der Pulver

Herstellung von Spritzpulvern
für thermisches Spritzen



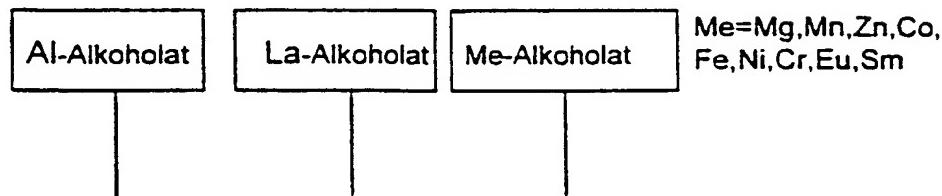
z.B. Taumelmischer
Trommelmühle, Attritor
LM=Wasser,
Alkohole

Sprühtrockner

Temperaturen
1000-1700°C, Luft

Herstellung aus Alkoholaten

Ausgangsstoffe



Fällung und Zersetzung
der Alkoholate

Fällung der Oxide

Zugabe einer wässrigen
Lösung im Rührkessel

Herstellung einer
sprühfähigen Suspension

Zugabe von Dispergatoren,
Bindern

Granulierung
der Pulver

Sprühgranulieren

Sprühtröckner

Herstellung von Spritzpulvern
für thermisches Spritzen

Kalzinieren des
Sprühgranulats

Temperaturen
1000-1700°C

Anwendung

Fig. 10

Herstellung hochkristallisationsfähiger Pulver

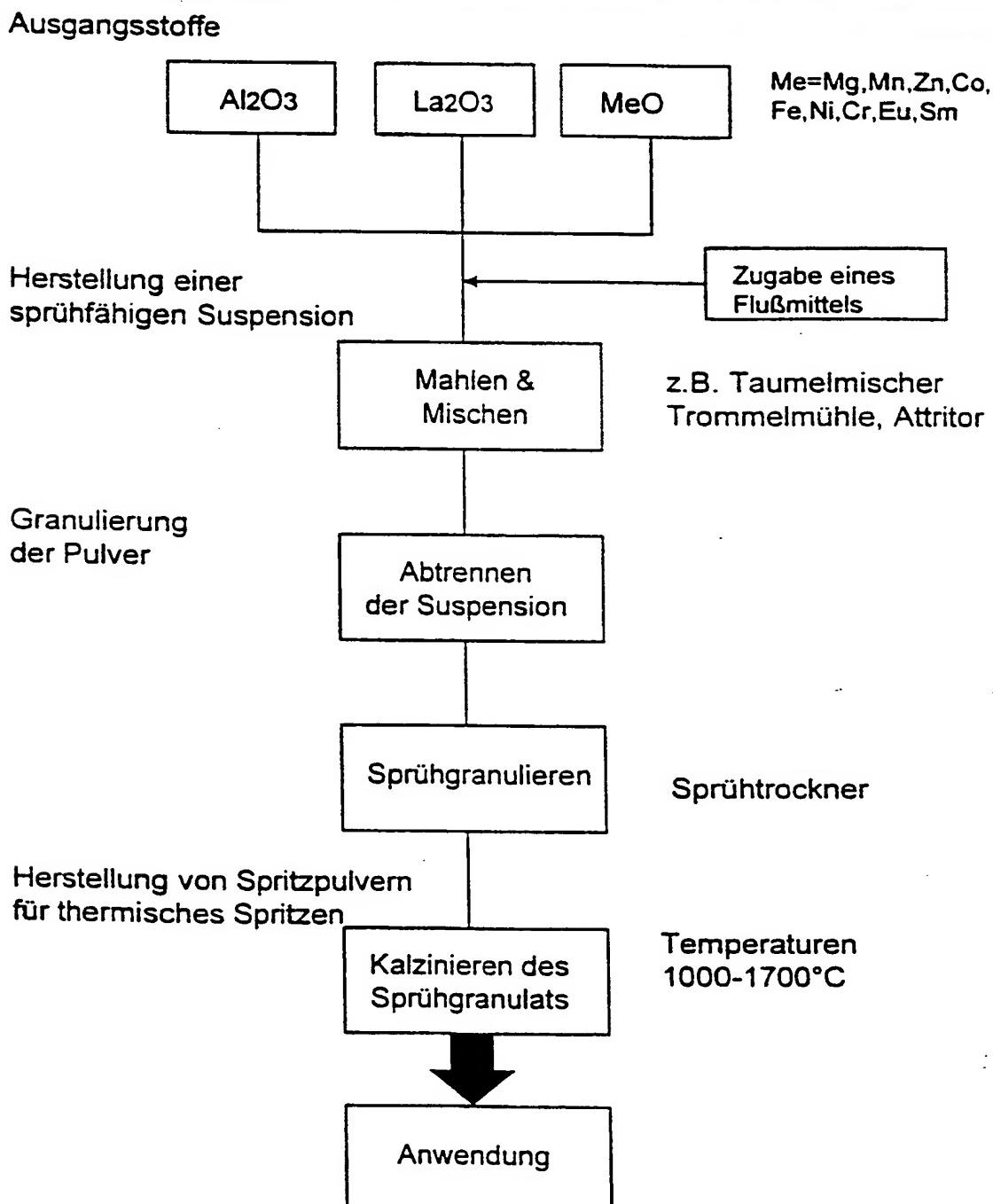
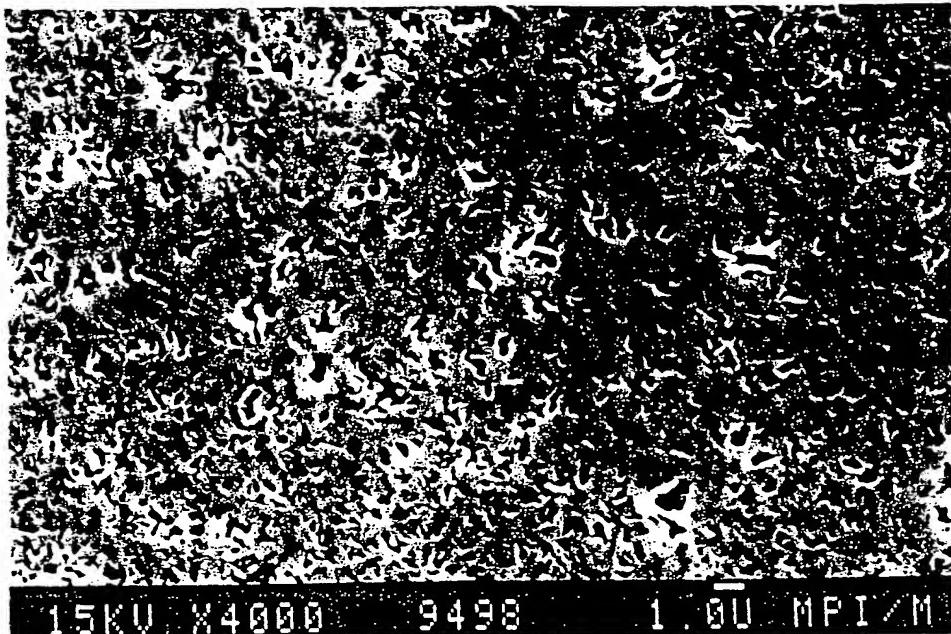


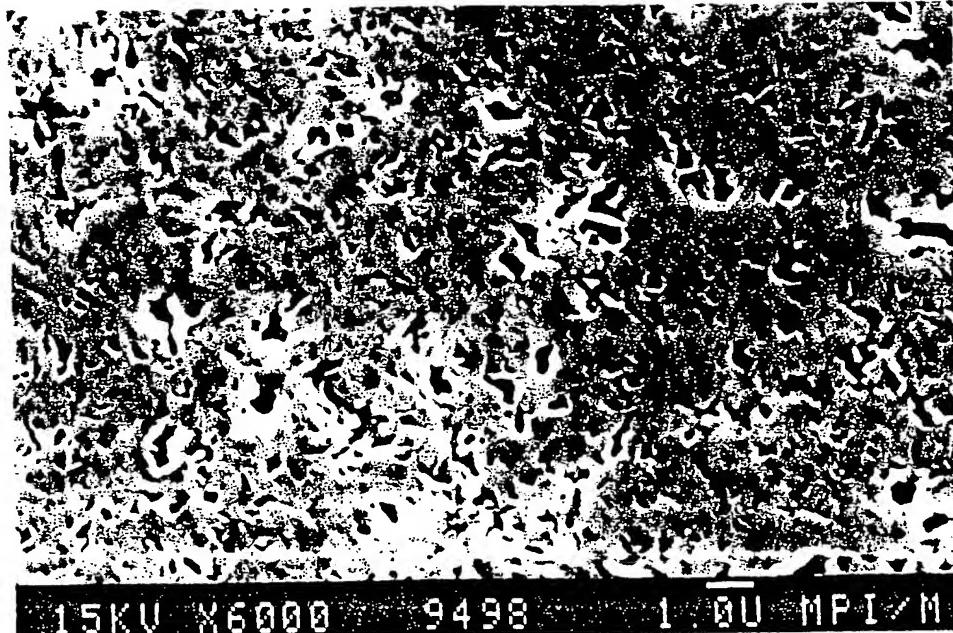
Fig. 11

11/12



15KV X4000 9498 1.00 μm

Fig. 12



15KV X6000 9498 1.00 μm

Fig. 13

12/12

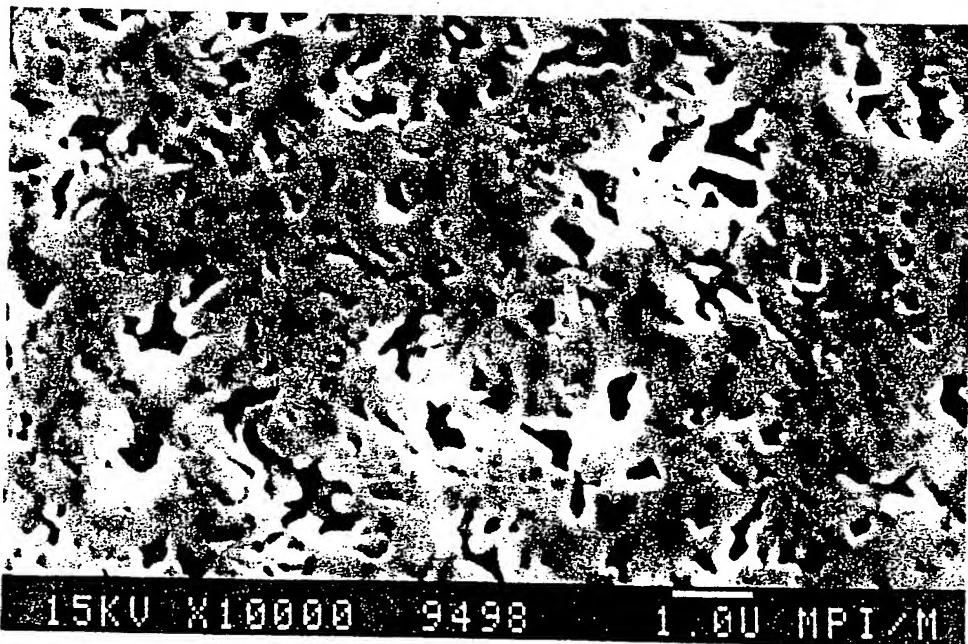


Fig. 14

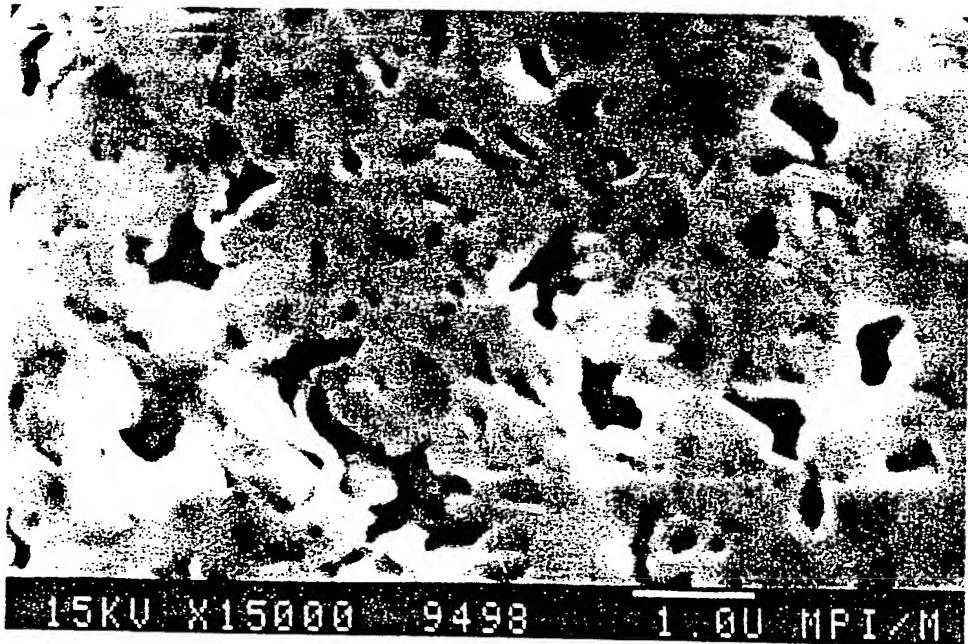


Fig. 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C23C4/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 415 946 A (FRIZ MARTIN) 16 May 1995 see claim 1; examples 1-3 -----	1
A	US 4 542 111 A (BURAN ULRICH ET AL) 17 September 1985 see column 2, line 32 - column 2, line 66 see column 3, line 61 - column 4, line 16 -----	1-17

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

" Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 1999

Date of mailing of the international search report

08/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Anna, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 99/00982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5415946	A 16-05-1995	DE 4219817	A	23-12-1993
		AT 138420	T	15-06-1996
		CA 2098447	A	18-12-1993
		CN 1083543	A	09-03-1994
		CZ 9301120	A	17-08-1994
		DE 59302657	D	27-06-1996
		EP 0574785	A	22-12-1993
		HU 67512	A	28-04-1995
		JP 6184730	A	05-07-1994
		SK 57593	A	12-01-1994
US 4542111	A 17-09-1985	DE 3244073	C	30-05-1984
		EP 0112453	A	04-07-1984
		JP 4016542	B	24-03-1992
		JP 59107080	A	21-06-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00982

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C4/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 415 946 A (FRIZ MARTIN) 16. Mai 1995 siehe Anspruch 1; Beispiele 1-3 ----	1
A	US 4 542 111 A (BURAN ULRICH ET AL) 17. September 1985 siehe Spalte 2, Zeile 32 - Spalte 2, Zeile 66 siehe Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 4, Zeile 16 -----	1-17

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. Mai 1999

08/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Anna, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00982

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5415946 A	16-05-1995	DE	4219817 A	23-12-1993
		AT	138420 T	15-06-1996
		CA	2098447 A	18-12-1993
		CN	1083543 A	09-03-1994
		CZ	9301120 A	17-08-1994
		DE	59302657 D	27-06-1996
		EP	0574785 A	22-12-1993
		HU	67512 A	28-04-1995
		JP	6184730 A	05-07-1994
		SK	57593 A	12-01-1994
-----	-----	-----	-----	-----
US 4542111 A	17-09-1985	DE	3244073 C	30-05-1984
		EP	0112453 A	04-07-1984
		JP	4016542 B	24-03-1992
		JP	59107080 A	21-06-1984
-----	-----	-----	-----	-----